

## RUBEFACCION SOBRE MATERIALES ACIDOS: FORMAS Y DISTRIBUCION DEL HIERRO.

L. Clemente; J. Pascual; P. Siljeström y L.V. García

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC)

### RESUMEN.

Se estudian las formas y distribución del hierro en tres perfiles de suelos (Lithic-Distric Xerortent, Lithic Haploxeralf y Typic Rhodoxeralf) que constituyen una catena sobre pizarras de la Sierra Norte de Sevilla. Sus valores y los de las razones más significativas ponen de relieve el grado de desarrollo de cada perfil y permiten establecer la tendencia evolutiva de la catena, condicionada por un claro proceso de rubefacción.

Palabras claves: Hierro, Rubefacción, Pizarras.

### SUMMARY.

The different iron forms and distribution patterns are studied in three soil profiles (Lithic-Distric Xerortent, Lithic Haploxeralf and Typic Rhodoxeralf). These soils constitute a catena on shale in the Sierra Norte of Sevilla. The iron values and the most significative ratios calculated show the development and evolution of each soil. As a result, the catena evolution trend can be established, showing a rubification process.

Key words: Iron, Rubification, shale

## INTRODUCCION.

El presente trabajo forma parte de otro más amplio donde se estudia el proceso de la rubefacción sobre materiales ácidos (Pascual, 1990).

Por su capacidad de óxido-reducción y por su disolución a muy bajo pH, quizás sea el hierro el elemento que mejor informa de los procesos edafogenéticos (Duchaufour, 1968, 1981). En condiciones normales de drenaje y aireación, el hierro proveniente de la alteración del material original permanecerá casi en su totalidad en el perfil, siempre que no exista importante presencia de compuestos orgánicos que permitan su reducción y complejación (Clemente y col., 1981). De esta forma, el factor tiempo será el más decisivo condicionante de las formas de hierro y su distribución en los diferentes horizontes. El estudio del hierro tendría, por tanto, una gran aplicación en la diferenciación cronológica no solo de los suelos (Arduino y col., 1986), sino también de las formas del terreno (Clemente y col., 1979; Vidal y Sánchez, 1990; Abreu, 1991).

Basado en estos aspectos, se realiza un estudio de las formas y distribución de los óxidos de hierro en una catena de suelos sobre pizarras de Sierra Morena con el fin de establecer la génesis y tendencia evolutiva de los mismos.

## MATERIALES Y MÉTODOS.

El estudio se lleva a cabo en tres perfiles con distinto grado de desarrollo, cuyas descripciones se recogen en la tabla 1.

Las muestras correspondientes a los diferentes horizontes han seguido un proceso de extracción de hierro que se describe a continuación.

En primer lugar se determina el hierro total (1) mediante ataque triácido (Dabin, 1966).

En una muestra paralela se valora el hierro amorfo (2) según el método de McKeage (1966). Después de lavada, se extrae el hierro libre cristalino (3) mediante solución oxalato-oxálico bajo lámpara de vapor de mercurio (Endredy, 1963). Sobre la misma muestra se hace un tratamiento con ClH 4N a 80°C con objeto de extraer el hierro perteneciente a estructuras de silicatos en vías de alteración así como restos de hematites que no se hubiera solubilizado con el tratamiento anterior (4). Para interpretar este valor de forma más correcta, se continúa con un tratamiento térmico (450°C) y extracción con ClH 4N en caliente. Este hierro (5) correspondería a estructuras cristalinas en vías de alteración y/o de neoformación.

Un índice significativo del proceso de edafización sería el valor del hierro procedente de la alteración de los materiales originales (6)

TABLA 1. DATOS MORFOLOGICOS \*

Perf	Horiz	Prof (cm)	Color		Text	Estruct	Consistencia			limite	Clasificación
			seco	húmedo			s	h	a		
I	Ah	0-10	10YR 4/4	10YR 3/3	ls	sbk2m	wps, wss mfr dsh	-	-	ai	Lithic-Dystric
	R	10-+	10YR 6/6	10YR 5/6	-	-	-	-	-	-	Xerortent
II	Ah	0-10	7.5YR 5/4	7.5YR 4/6	ls	sbk1f	wpo, wso mfr ds	-	-	cs	Lithic
	AB	10-20	7.5YR 7/8	7.5YR 5/8	l	pr2m	wps, wss mfr dsh	-	-	gs	Haploxeralf
	Bt	20-45	5YR 6/8	5YR 4/8	cl	pr3f	wp, ws mfi dh	-	-	cb	
	R	45-+	10YR 6/6	10YR 5/6	-	-	-	-	-	-	
III	Ah	0-10	7.5YR 6/4	7.5YR 4/6	l	sbk2m	wps, wss mfr dsh	-	-	cs	Typic
	E	10-35	10YR 7/4	10YR 6/4	l	sbk2m	wps, wss mfr dsh	-	-	ai	Rhodoxeralf
	Bt	35-75	2.5YR 4/6	2.5YR 3/6	cl	sbk3m	wp, ws mfi dh	-	-	gw	
	BC	75-95	7.5YR 6/6	5YR 4/6	cl	pl3c	wpo, wso mfi dvh	-	-	gs	
	R	95-+	-	2.5Y 6/0	-	-	-	-	-	-	

\* Simbología del Soil Survey Manual, Agriculture Handbook nº 18.

TABLA 2. FORMAS Y DISTRIBUCION DEL HIERRO

PERF	HOR	PROF	x100												
			1	2	3	4	5	6	7	2/1	3/1	2/3	6/1	7/1	6/7
I	Ah	0-5	7.65	0.15	3.15	2.52	0.25	6.07	1.58	2.0	41.2	4.8	79.3	20.7	3.8
	R	5-+	4.51	-	0.79	0.72	0.04	1.55	2.96	-	17.5	-	34.4	65.6	0.5
II	Ah	0-5	7.16	0.13	3.36	2.16	0.14	5.79	1.37	1.8	46.9	3.9	80.9	19.1	4.2
	AB	5-25	8.19	0.56	4.27	1.23	0.15	6.21	1.98	6.8	52.1	13.1	75.8	24.2	3.1
	Bt	25-45	8.48	0.45	4.70	1.12	0.18	6.45	2.03	5.3	55.4	9.6	76.1	23.9	3.2
	R	45-+	7.05	-	1.95	0.95	0.07	2.79	4.08	-	27.7	-	42.1	57.9	0.7
III	Ah	0-15	5.80	0.34	3.85	1.18	0.06	5.43	0.37	5.9	66.4	8.8	93.6	6.4	14.7
	E	15-30	5.17	0.17	2.40	0.88	0.07	3.52	1.65	3.3	46.4	7.1	68.1	31.9	2.1
	Bt	30-70	8.14	0.95	5.05	1.45	0.11	7.56	0.58	11.7	62.0	18.8	92.9	7.1	13.2
	BC	70-80	6.98	0.50	3.80	1.79	0.10	6.19	0.79	7.2	54.4	13.2	88.7	11.3	7.3
	R1	80-100	4.98	-	1.70	0.70	0.07	2.47	2.51	-	34.1	-	49.6	50.4	1.2
	R2	100-120	7.96	-	2.10	1.55	0.09	3.74	4.22	-	26.4	-	47.0	53.0	0.9
	R3	120-+	5.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



que correspondería a la suma de los hierros 2,3,4 y 5. Su diferencia con el total expresaría el de los minerales no alterados (7).

En la tabla 2 se recogen todos estos valores de hierro, así como sus razones más significativas.

#### DISCUSION.

En la tabla 2 hay que resaltar, en primer lugar, los valores relativamente altos de hierro total (1), correspondiendo los más elevados a los horizontes Bt argílicos (superiores a 8%). Es evidente, por tanto, una acumulación de hierro en dichos horizontes si bien menos importante que en los suelos rojos sobre caliza, debido a la menor capacidad de adsorción de la arcilla en un medio más ácido. A este respecto, habría que destacar los valores altos (superiores a 7%) de los horizontes R del perfil II y R2 del perfil III (Clemente, 1973).

El perfil menos evolucionado de la catena (perfil I) presenta una gran diferencia entre el contenido en hierro del horizonte Ah (7,65%) y el del material original (4,51%), lo que indica un fuerte proceso de alteración sin que haya una posterior redistribución por lavado en el suelo incipiente, es decir, solo afecta a los primeros centímetros. Esta alteración superficial se refleja en el valor del hierro libre cristalino (3,15%) y, sobre todo, en el del hierro extraído con ClH 4N (2,52%) correspondiente a minerales en vías de alteración, que es el más alto en el conjunto de los perfiles de la catena.

Si se consideran todas las formas de hierro liberadas y aquellas fácilmente extraíbles por pertenecer a estructuras minerales en fase de alteración (2,3,4,5), puede observarse que el horizonte edáfico presenta un valor de 6,07%, muy superior al del material original inmediatamente subyacente (1,55%). Por el contrario, éste muestra un contenido en hierro estructural (minerales no alterados) prácticamente doble que el del suelo (2,96% frente a 1,58%, respectivamente).

En resumen, a partir de los datos de hierro, puede deducirse que el perfil I corresponde a un suelo poco desarrollado, debido a su posición fisiográfica en alto de ladera, pero con un fuerte proceso de alteración del material original, al menos en su parte superficial. Quizás el proceso edáfico más importante sea el lavado lateral, como parece ponerlo de manifiesto, no solo el escaso desarrollo del horizonte sino también el bajo contenido en hierro de la roca subyacente (4,51%), si se compara con los horizontes R de los perfiles II y III.

El perfil II presenta, en su conjunto, los valores más altos de hierro, si bien existe una distribución bastante regular en él. El contenido más elevado de hierro total (1) corresponde al horizonte Bt (8,48%), lo que indica un proceso de lavado bien marcado y, por tanto, una mayor evolución edáfica. Este hecho se pone de manifiesto, así mismo, en el porcentaje de hierro amorfo (0,56% en AB) y sobre todo en el de hierro libre, que alcanza 4,70% en el horizonte textural. La fuerte liberación de hierro hace que el posterior tratamiento con ClH 4N extraiga menor cantidad del correspondiente a minerales alterados, que apenas supera el 1%, salvo en el horizonte superficial. Finalmente, el hierro residual (7) muestra valores similares al del horizonte edáfico del perfil anterior, lo que parece indicar que pertenece a minerales difícilmente alterables.

De lo anteriormente expuesto, puede deducirse que el perfil II corresponde a un suelo más evolucionado, con un proceso de alteración más intenso, sobre todo en profundidad, y otro de lavado que se refleja en una redistribución no demasiado acentuada del hierro. El resultado es la formación de un horizonte argílico, aunque no muy bien definido, que presenta coloración rojiza debido al hierro amorfo.

El perfil III muestra diferencias marcadas en los valores de hierro total de los distintos horizontes. En efecto, los dos horizontes superficiales presentan contenidos inferiores al 6%, superando el 8% en el Bt y disminuyendo en los más profundos. En esta distribución hay que destacar el descenso entre los horizontes Ah y E (5,80% y 5,17%, respectivamente) y la acumulación en el Bt (8,14%), señalada anteriormente.

Los contenidos en hierro amorfo (2) aumentan respecto al perfil II, siendo más del doble en el horizonte Ah y prácticamente el doble en el Bt (0,95%). Conviene destacar que, como ocurre en el caso del hierro total, existe un descenso apreciable al pasar del horizonte Ah (0,34%) al E (0,17%). Igualmente, es de resaltar la intensificación del color rojo del suelo sobre todo en el horizonte Bt, como puede observarse en la descripción morfológica del perfil (tabla 1).

El hierro libre (3) presenta valores similares a los del perfil II si bien existe diferencia en cuanto a su distribución. Una vez más hay que destacar el descenso entre los horizontes Ah (3,85%) y E (2,40%) y el valor del horizonte Bt (5,05%) que es el mayor en el conjunto de la catena. Esta fuerte liberación de hierro se refleja en los bajos porcentajes del extraído con ClH 4N (4), cuyos valores siguen una secuencia paralela a la de las otras formas, es decir, descenso en el horizonte E (0,88%) y aumento en el Bt (1,45%). La única excepción es el paso entre este horizonte y el BC don-



de se aprecia un aumento, por otro lado lógico, ya que se trata de un horizonte de transición hacia el material original y, por tanto, con mayor contenido de minerales en vías de alteración. Quizás donde más clara aparece la secuencia general de variación del hierro en el perfil sea en la columna 6, donde se recoge el total relacionado con la alteración. En efecto, puede observarse el descenso en el horizonte E (3,52%), el mayor contenido del Bt (7,56%) y la disminución hacia el material original a través del horizonte de transición BC (6,19%). Finalmente, el hierro residual (7) o perteneciente a la red cristalina de los minerales no alterados presenta valores bajos no superándose el 1% más que en el horizonte E, donde es menor el contenido en fracciones finas del suelo. En los horizontes R aumenta, como corresponde a un material menos alterado que el "solum".

En resumen, los valores de las diferentes formas de hierro y su distribución en el perfil ponen de manifiesto una avanzada evolución del suelo donde destacan la formación de un horizonte de eluviación, otro argílico bien definido y la intensificación del color rojo paralelo al aumento en hierro amorfo.

Quizás más significativos que los valores absolutos de las diferentes formas de hierro sean las razones entre ellos, sobre todo comparándolas entre los distintos perfiles que conforman la catena.

Las razones amorfo/total (2/1) y libre/total (3/1) aumentan desde el suelo menos desarrollado (perfil I) hasta el más evolucionado (perfil III) con variaciones dentro de los perfiles que confirman lo anteriormente comentado. En efecto, el perfil I presenta un valor bajo de la primera razón en su único horizonte Ah (2,0) que se repite en el horizonte superficial del segundo estadio de evolución (perfil II). En este perfil aumenta bruscamente en los horizontes de transición (6,8) y argílico (5,3) y se mantiene en el perfil III desde la superficie (5,9), alcanzando el máximo valor en el horizonte argílico (11,7), siendo el de mayor evolución y color rojo más intenso. En este perfil hay que destacar el descenso del valor de esta razón al pasar del primero al segundo horizonte (5,9 y 3,3, respectivamente), circunstancia que pone de relieve, una vez más, la formación de un horizonte de eluviación y, por tanto, su mayor evolución.

La segunda razón (libre/total) presenta una secuencia de variación similar a la primera, tanto entre los perfiles como dentro de cada uno de ellos. Si acaso conviene resaltar su incremento en el material original desde el primer perfil (17,5) al tercero (34,1), pasando por el valor intermedio del segundo (27,7). Esto podría indicar cierto lavado lateral, a

favor de pendiente, del hierro liberado por la alteración, teniendo en cuenta la acidez del material original.

El paralelismo de estas dos razones se confirma cuando se hallan los valores del cociente entre ellas, es decir razón amorfo/libre (2/3). En la tabla 2 se observa su crecimiento con la mayor evolución del perfil y, de nuevo, los valores más altos corresponden a los horizontes de transición y argílico del perfil III (13,2 y 18,8, respectivamente).

Como se ha indicado anteriormente, además del hierro amorfo y libre, se ha determinado el hierro extraído con ClH 4N antes y después de tratar las muestras a 450°C. Estos cuatro valores se consideran el hierro producto de la alteración y su diferencia con el total corresponderá al hierro constitutivo de estructuras minerales no alteradas. Lógicamente, sus razones respecto al hierro total (6/1 y 7/1, respectivamente) variarán de forma inversa y ambas tendrán gran relación con los procesos edáficos y, por tanto, con el grado de desarrollo de los perfiles.

La primera presenta un valor comprendido entre 75 y 80 en los perfiles I y II, manteniéndose a mayor profundidad en este último, lo que indica un proceso de edafización más avanzado como consecuencia de una alteración más intensa. Esta alteración se evidencia cuando se llega al material original, donde el valor de la razón desciende bruscamente a 34,4 y 42,1 en los perfiles I y II, respectivamente. En el perfil III, los valores son más elevados (cerca de e incluso superiores a 90) y se mantienen a mayor profundidad. Así mismo, desciende bruscamente en el material original.

De forma inversa, los valores más bajos de la razón hierro de minerales inalterados/hierro total (7/1) corresponderán al perfil más evolucionado y los más altos a los perfiles I y II. Solo resaltar el más elevado del horizonte E del perfil III (31,9) que apoya su definición como horizonte de eluviación.

El cociente entre estas dos razones, esto es, hierro de alteración/hierro de minerales no alterados (6/7) separa de forma clara los perfiles I y II del perfil III. En efecto, este cociente tiene un valor que oscila entre 3 y 4 para los dos primeros y próximo a 15 en el tercero, resaltando su crecimiento desde el suelo menos evolucionado al más desarrollado. Así mismo, conviene señalar la diferencia que existe entre los valores de los horizontes Bt del perfil II (3,2) y del perfil III (13,0). En este último perfil destaca el bajo valor del horizonte E (2,1) y sobre todo, su variación respecto al inmediatamente superior (14,7) e inferior (13,0), lo que marca, una vez más, la gran evolución y desarrollo del suelo.



Finalmente, hay que poner de relieve la clara diferencia que muestra esta razón entre el "solum" y el material original, donde no se supera el valor de 1,0 en ninguno de los perfiles. Esta circunstancia pone de manifiesto el alto significado edafogenético de dicha razón.

Resumiendo, los contenidos en las diferentes formas de hierro y sus razones más significativas ponen en evidencia que se trata de una catena con un importante proceso de alteración. Este proceso aumenta en intensidad y profundidad desde el perfil I al perfil III donde, si se toman como referencia los horizontes superficial y argílico, puede observarse que más del 90% es hierro procedente de la alteración y de éste, más del 70% es hierro libre cristalino, principalmente, y amorfo. Al mismo tiempo, se observa un lavado lateral que condiciona el establecimiento de la catena, y otro vertical que diferencia los distintos horizontes. Paralelamente, en condiciones de drenaje no impedido, se produce un claro proceso de rubefacción que conduce la edafogénesis hacia el Typic Rhodoxeralf (perfil III), siendo la posición fisiográfica de cada uno de los perfiles la determinante del grado de desarrollo del suelo.

#### CONCLUSIONES.

Las formas del hierro y su distribución muestran un alto valor edafogenético. Al no existir pérdidas importantes de hierro fuera del perfil, quizás el dato menos significativo sea el total (1). Por el contrario, es el hierro libre (3) quien marca mayores diferencias entre los perfiles de la catena, correspondiendo al hierro amorfo (2) el mayor índice de correlación con la rubefacción. Así mismo, cualquiera de los valores de hierro provenientes de la alteración (2,3,4) y su suma (6) reflejan el grado de desarrollo del perfil y su diferenciación en horizontes.

Las razones de las formas de hierro respecto del total tienen, en general, una buena correlación con la evolución edáfica, si bien es más significativa cuanto mayor es dicha evolución. Los criterios de evolución se hacen más evidente cuando se comparan estos valores entre horizontes similares.

Finalmente, la razón hierro de minerales alterados/hierro de minerales inalterados (6/7) marca claras diferencias entre los estadios menos y más desarrollados, mostrando en estos últimos una distribución muy significativa.



## BIBLIOGRAFIA.

- Abreu, M., 1991. "Alteración de materiales no calcáreos en el macizo Hespérico portugués al sur del Tajo. Factores paleoclimáticos y geomorfológicos". ITGE, monog. nº 6, p. 69-88.
- Arduino, E., 1986. "Iron oxides and clay minerals within profiles as indicators of soil age in northern Italy". *Geoderma*, 37, p. 45-55.
- Clemente, L., 1973. "Propiedades, génesis y clasificación de suelos de terrazas del Guadalquivir". Tesis Doctoral, Fac. Químicas, Sevilla.
- Clemente, L.; López, C.; Pascual, J., 1979. "Edafogénesis como metodología aproximada en el estudio del Cuaternario". *Actas IV Reunión Grupo Trab. Cuaternario*, p. 51-71. Bañolas (Gerona).
- Clemente, L.; Pascual, J.; Siljeström, P., 1981. "Génesis y evolución de las costras ferruginosas en la Reserva Biológica de Doñana". *Actas V Reunión Grupo Trab. Cuaternario*, p. 294-307. Sevilla.
- Dabin, B., 1966. "Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. Attaque triacide (Fe, Al, Ti), Fer total, Fer libre". *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, 1, p. 77.
- Duchaufour, Ph., 1968. "L'évolution des sols". Masson et Cie. Paris.
- Duchaufour, Ph., 1981. "Manual de Edafología". Toray-Masson. Barcelona.
- Endredy, A.S., 1963. "Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method". *Clay Miner. Bull.*, 5, p. 29.
- McKeage, J.A.; Day, J.H., 1966. "Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils". *Conf. J. Soil Sci.*, 46, p. 13-22.
- Pascual, J., 1990. "Estudio del proceso de rubefacción sobre materiales ácidos". Tesis Doctoral, Fac. Químicas, Sevilla.
- Vidal, J.R.; Sánchez, L., 1990. "Análisis e interpretación de algunas cuestiones que plantea el complejo de morrenas y terrazas del río Aragón (Huesca)". *Cuaternario y Geomorfología*, 4, 1-4, p. 107-118.